

**Production of biomethanol and bioethanol diesel comprising continuous re-esterification, removing glycerin after dosing the catalyst-alkanol mixture with removal of methanol in the biodiesel, and washing with phosphoric acid and water**

**Patent number:** DE10043644  
**Publication date:** 2002-03-28  
**Inventor:** DUNKEL JUERGEN [DE]; ADLER BERNHARD [DE]  
**Applicant:** GOES GES FUER FORSCHUNG UND TE [DE]  
**Classification:**  
- international: C07C67/02; C07C69/24; C07C27/00; C07C31/22; C10L1/08; C07C69/52  
- european: C07C29/128A; C07C67/03; C10L1/02D  
**Application number:** DE20001043644 20000905  
**Priority number(s):** DE20001043644 20000905

**Abstract of DE10043644**

Biomethanol and bioethanol diesel are produced by continuous re-esterification in a multiple stage reactor cascade at Reynolds numbers of 1300-1500 and minimal dwell times; removing glycerin after dosing the catalyst-alkanol mixture with removal of methanol in the biodiesel in the last stage; and washing with phosphoric acid and water to give a final product containing 3 ppm potassium. Production of biomethanol and bioethanol diesel comprises continuous re-esterification in a multiple stage reactor cascade at Reynolds numbers of 1300-1500 and minimal dwell times; removing glycerin after dosing the catalyst-alkanol mixture with removal of methanol in the biodiesel in the last stage; and washing with phosphoric acid and water to give a final product containing 3 ppm potassium. The alkanol such as ethanol or methanol used in the re-esterification is pre-dried before the re-esterification e.g. using molecular sieves or by membrane separation to give a water content of less than 0.3%. The catalyst used is in the form of K- or Na-metholate and etholate after converting the starting compounds. The product volume can be adjusted in the region of 0.2 to more than t/d.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(21) Aktenzeichen: 100 43 644.7

(22) Anmeldetag: 5. 9. 2000

(43) Offenlegungstag: 28. 3. 2002

(71) Anmelder:

GÖS - Gesellschaft für Forschung und Technologie  
mbH, 06766 Wolfen, DE

(72) Erfinder:

Dunkel, Jürgen, Dr., 06179 Langenbogen, DE; Adler,  
Bernhard, Prof. Dr., 06132 Halle, DE

(56) Entgegenhaltungen:

DE 39 32 514 A1

DE 30 20 612 A1

AT 3 97 966 B

AT 3 87 399 B

JAOCS, Vol.61, no.10, 1638-1643;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biomethanol- und Bioethanoldiesel in Kleinstanlagen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biomethanol- und Bioethanoldiesel als Kraftstoff für die Landwirtschaft. Es können frischgepresste Öle beliebiger Ölfrüchte verarbeitet werden, wenn ihre Säurezahl SZ < 2 beträgt.

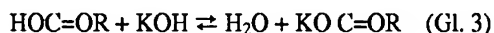
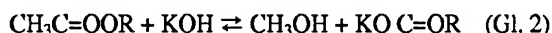
Dabei kommt eine 3-stufige Mikroreaktorkaskade mit Zwischenabscheidern zur Glycerinabtrennung zur Anwendung. Die Apparatur besteht aus Standardglasbauteilen und kann flexibel für einen Durchsatz von 0,2 bis 2 kt/a ausgelegt werden.

Zur Minimierung des Seifenstockanfalls und damit zur Erhöhung der Gesamtausbeute und der Raum-Zeit-Ausbeute werden Katalysator und Alkoholkomponente durch Membranverfahren oder durch Anwendung von Molsieben auf Wassergehalte < 0,3% vorgetrocknet. Das Verfahren arbeitet bei < 0,1 bar Überdruck bei Temperaturen um 60°C.

Der Alkaligehalt der erzeugten Biomethanol- bzw. -ethanoldiesel liegt bei ca. 3 ppm. Die anfallenden Glycerinphasen können gesammelt und in der obigen Apparatekonfiguration zu Rohglycerin aufgearbeitet werden. Als Nebenprodukte fallen bei dieser Aufarbeitung eine wässrige Kaliumhydrogenphosphatfraktion (Flüssigkünstdünger) und freie Fettsäuren an.

Der Flächen- und Raumbedarf der Anlage ist so gering, dass sie als mobile Anlage betrieben werden kann.

- [0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biomethanol- und -ethandiesel in einer mehrstufigen Mikroreaktorkaskade aus standardisierten Glasbauelementen zur bevorzugten Anwendung in der Landwirtschaft.
- [0002] Bekannt ist, dass Biodiesel durch Umesterung von nativen Glycidestern, in Europa dominant aus Rapsöl, mit Methanol unter Einsatz von Katalysatoren, meist KOH oder NaOH, gewonnen wird (B. GUTSCHE: Technologie der Methylesterherstellung, Fett/Lipid 99 (1997) 418–27). Dabei kommen sowohl Batch-Verfahren (Umesterung von Rapsöl zu Diesel-Alternativtreibstoff, Firmenschrift VOGEL&NOOT 1990), Semi-Batch-Verfahren (E. AHN et al.: A low waste process for the production of biodiesel, Sep. Sci. Techn. 30 (1995) 2021–33 und R. STERN u. G. HILLION: EP 0 356 317 (1988) Inst. Français du Pétrole) als auch kontinuierliche Verfahren (J. CONNE-MANN: DP 42 09 779, US P 5 354 878, EU 0 562 504 jeweils 26.3.1992) zum Einsatz. Ein spezielles, kontinuierliches Verfahren zur Biodieselherstellung auch unter Verwendung von Altfetten ist von der L. U. T. entwickelt worden (J. HAUPT: Biokraftstoff und Verfahren zu seiner Herstellung, DE 196 22 601 C1).
- [0003] Speziell über die Umesterung von Sojaöl mit Methanol und Ethanol sowie über den Einsatz der Umesterungsprodukte in Verbrennungsmotoren berichten CLARC und Mitarbeiter (S. J. CLARK et al.: Methyl- und Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines JAOCS 61 (1984) 1632–38).
- [0004] Allen genannten Verfahren ist gemein, dass die Umesterung als 2-stufiger Prozess entweder drucklos oder bis max. 62 bar betrieben wird und den Umesterungsstufen eine Methanolabtrennung sowie ein Waschprozess zur Reduzierung des Kaliumgehaltes im Hauptprodukt Biodiesel bzw. der Glycerinphase unter Gewinnung von Kaliumhydrogenphosphat nachgeschaltet sind.
- [0005] Bekannt ist ferner, dass durch Wasser und freie Fettsäuren die Ausbeute der Transmethylierungsreaktion unter Bildung des sogenannten Seifenstockes sich erheblich vermindern kann (B. FREEDMAN et al.: Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, JAOCS 61 (1984) 1638–43 und A. ZELLNER: Katalytische Herstellung von Rapsölmethylester Dissertation, Duisburg 1989). Das



- [0006] Wasser wird, dabei einmal durch die Einsatzstoffe (Rohglycid oder Methanol) zum anderen durch die Katalysatorherstellung gemäß Gl. 1 in den Prozess eingeschleppt bzw. dort selbst erzeugt. Die freien Fettsäuren gelangen über die nativen Öle in den Prozess bzw. entstehen im Prozess dann, wenn die Temperatur bei der Umesterung  $> 60^\circ\text{C}$  beträgt (M. MITTELBACH et al. Kinetics of Alkaline Catalyzed Methanolysis of Sunflower Oil, Fat. Sci. Technol. 92 (1990) 145–8) oder durch Verseifung gemäß (Gl. 2 bzw. 3), als eine zwar langsam verlaufende, aber prinzipiell nicht auszuschließende Konkurrenzreaktion der Umesterung (Prinzip der Esterverseifung).

- [0007] Dadurch entsteht ein erhöhter Verbrauch an Katalysator infolge unerwünschter Seifenbildung sowie ein erhöhter Verlust an Biodiesel durch Bildung des Seifenstockes, einem Gemenge aus Seife und Biodiesel. Dieser Seifenstock wird entweder anschließend abgetrennt, sauer mit Glycerin und Schwefelsäure wieder rückverestert und in den Prozess zurückgeführt (M. MITTELBACH: Verfahren zur Herstellung von Fettsäurealkylestern, WO 95/02661 26.1.95.) oder seine Bildung in Großanlagen der chemischen Industrie durch eine saure Vorveresterung der freien Fettsäuren unterdrückt (L. JEROMIN et al.: Verfahren zur Vorveresterung freier Fettsäuren in Rohfetten und/oder Ölen, DP 3 501 761 (1986)).

- [0008] Nachteilig an diesen beiden Verfahrensschritten ist, dass sie wirtschaftlich nur in chemischen Großanlage anwendbar sind, in denen Methylester als Synthesestufen hergestellt werden, nicht aber in regional betriebenen kleinen Biodieselanlagen mit  $< 10 \text{ kt/a}$  Produktionsvolumen angewendet werden können. Sympath mit der Seifenbildung und der damit verbundenen dispargierenden Wirkung des Seifenstockes wird die Phasentrennung zwischen Biodiesel und Glycerinwasserphase erschwert, was sowohl die Verseifung der Methylester beschleunigt als auch die Raum-Zeit-Ausbeute erniedrigt.

[0009] Zur Verbesserung der Phasentrennungen werden in der Literatur deshalb unterschiedliche Verfahren dargestellt:

- der Einsatz von Demulgatoren (C. AUSCHRA: Dispergierwirksame Cooligomere und Copolymere, DE 44 23 358 A1 4.7.94)
- der Einsatz von Koalizensabscheidern, wie Draht- oder Kunststoffgewebe, Füllkörpern oder Glasfasern (J. FALKOWSKY et al.: Verfahren zur Herstellung niederer Alkylester, DE 197 21 474 C1 23.5.1997)
- oder die Waschung mit Glycerin (M. GROSS et al. WO 94/170 27 19.1.1994).

- [0010] Bekannt ist ferner, dass in einem von ASSMANN et al. patentierten Verfahren (G. ASSMANN et al.: Kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niederer Alkylester, DE 39 32 514 A1 29.9.89) Mikroreaktoren in Kombination mit Rohrreaktoren für die Umesterung eingesetzt werden.

- [0011] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein einfach zu handhabendes, kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Herstellung von Biodiesel in stationären oder mobilen Kleinstanlagen zur regionalen Versorgung vorzugsweise im ländlichen Raum zu kreieren. Als Zusatzforderung besteht darüber hinaus die Aufgabe, das Verfahren mit einer wesentlich höheren Raum-Zeit-Ausbeute im Vergleich zum bekannten Stand der Technik zu betreiben und mit der gleichen Gerätekonfiguration anfallende Nebenprodukte der Glycerinphase für den Markt wertschöpfend aufzuarbeiten.

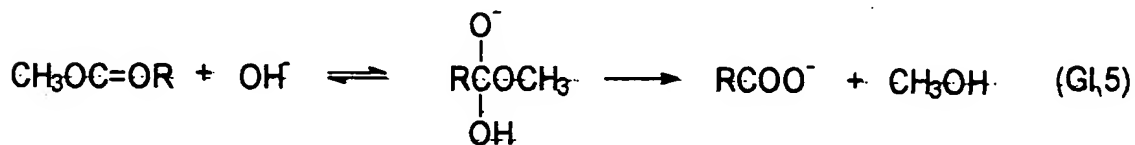
[0012] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das Verfahren aus einer Kaskade von mindestens 3

Mikroreaktoren besteht. Nach jeder der drei ersten Mikroreaktorstufen erfolgt eine schnelle Abtrennung der Glycerinphase in Dekantern oder Separatoren; in einer 4. Stufe die Wäsche mit verdünnter Phosphorsäure. wird Beim vorliegenden Verfahren wird quasi drucklos und bei sehr niedrigeren Temperaturen von ca. 60°C gearbeitet. Auf eine Nachreaktionsphase in sogenannten Mikroreaktoren wird ebenfalls verzichtet, weil eine solche chemische Lösung eigentlich der Thermodynamik der Gleichgewichtsreaktion widerspricht. Vielmehr werden kürzeren Verweilzeiten in den Abscheidern bewusst dadurch erzwungen, dass eine Reduzierung des Wassergehaltes in den Ausgangsverbindungen vor allem der eingesetzten. Alkohole und der Katalysatoren durch eine sorgfältige Vortrocknung dieser Ausgangskomponenten vorgenommen wird. Der Wassergehalt des Eduktgemisches muss deutlich unter 1% liegen.

[0013] Zur Vortrocknung kann allgemein festgestellt werden, dass bereits vor der Umesterung entferntes Wasser in den Ausgangsverbindungen nicht bei der Produktaufarbeitung, z. B. zur Glyceringewinnung abgetrennt werden muss; letztlich für die ganzheitliche Aufarbeitung des eingesetzten Öles also kaum ein Mehraufwand entsteht.

[0014] Wesentlich für die Umesterungsreaktion aber ist dass mit der Erniedrigung des Wassers im Reaktionsgemisch eine Verringerung der Seifenstockbildung als einsetzende Folgereaktion der Methyl bzw Ethylesterbildung einhergeht. Im speziellen Fall der Umesterung mit (Bio)ethanol kommt es überhaupt erst mit sehr gut getrockneter Alkoholkomponente zur Reaktion.

[0015] Soll die Umesterung als kontinuierlicher Prozess und ohne Zwischenverweilzeiten in zusätzlichen Rührreaktoren verlaufen, bewirkt ein geringerer Seifenstockanteil eine schneller Phasentrennung der entstehenden Produkte durch eine sympath verlaufenden Verringerung der Emulgatorwirkung zwischen Biodieselphase und Glycerinphase. Damit verbunden kommt es zu einer Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute. Dieser Effekt wird dahingehend unterstützt, dass bei Temperaturen < 60°C die Konkurrenzreaktion der Verseifung gemäß Gl. 2 weitgehend unterdrückt wird, mithin auch durch diese Fahrweise weniger Seife bzw. Seifenstock entstehen kann.



[0016] Die Verringerung der Seifenstockbildung erlaubt andererseits eine Verringerung des Katalysatoreinsatzes (Tabelle 1 und Ausführungsbeispiel a). So werden im eigenen Verfahren auf 1 kg unbehandeltes Rohöl nur 1,35–2,7 g Katalysator benötigt (Tabelle 1, letzte Zeile). Demgegenüber verlangt das beste Konkurrenzverfahren bei Einsatz von Neutralglyciden 2,5 g/kg an Katalysator. Da die Säurezahl vom Rapsöl im Mittel nicht wesentlich < 2 liegt, müssen für den realen technischen Prozess allerdings noch weitere 2 g/kg Einsatzmenge Öl hinzuaddiert werden (Tabelle 1, 4. Zeile).

[0017] Der verminderte Verbrauch des eigenen Verfahrens ist plausibel. Die nach der Rückreaktion gemäß Gl. 1 gebildete KOH kann im wässrigem Medium dissoziieren (Gl. 4). Die dabei entstehenden OH-Ionen bilden bekanntermaßen mit dem Methyl ester ein Gleichgewicht, aus dem das Carboxylatanion und der Methanol in einer irreversiblen Folgereaktion entstehen. Dabei werden molare Mengen an KOH verbraucht, d. h., gehen durch Bildung der Seife verloren.

Tabelle 1

Übersicht über die Katalysatorverbräuche

Bezugsmenge Öl in kg (Zusatzforderung)	Katalysator in g	Literatur
1,044	KOH 18	Firmenschrift VOGEL & NOOT 1990 Umesterung von Rapsöl zu Dieselalternativtreibstoff
1,04 (entschleimt)	NaOH 5	GEA-Westphalia Separator AG Firmenschrift 1993
1,01 (entschleimt)	NaOH 6	Lurgi Firmeninformation zur Umesterung 1997
1 (neutrales Glycid) 1 (mit SZ=2)	NaOH 2,5 + 2	G. ASSMANN et al.: Kontinuierliches Verfahren zum Herstellen niedriger Alkylester. DE 39 32 514 A1 29. 9. 89
1	NaOH 5	B. FREEDMAN et al.: Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. JAOCS 61 (1984) 1638 - 43
1 (nicht vorbehandelt)	KOH 1,35 - 2,7 NaOH 2,5 - 3,7	eigens Verfahren

[0018] Damit verbunden ist ein relativ geringer Kaliumgehalt im produzierten Biodiesel von ca. 3 ppm.

[0019] Im Unterschied zu allen obengenannten Verfahren erfolgt im eigenen Verfahren keine separate Einspeisung von Katalysator und Alkoholkomponente. Vielmehr werden KOH bzw. NaOH mit dem jeweiligen Alkanol, also Methanol

oder Ethanol vermischt, über Molsiebe oder mittels Membranverfahren getrocknet und dieses Gemisch mit dem nativen Lein-, Soja-, Sonnenblumen- oder Drachenkopflöl und insbesondere Rapsöl im Mikroreaktor zur Reaktion gebracht. Dabei reichen Reynoldszahlen von etwa  $1300 \leq Re \leq 1500$  zum Dispergieren des Öl-Alkanol-Katalysator-Gemisches völlig aus.

#### Ausführungsbeispiele

##### a) Herstellung der Alkanolate

- [0020] KOH und Methanol (Ethanol) werden im Verhältnis 10–20 g/l Alkanol mit einander gemischt (bei NaOH als Katalysator 28 g/l) und überein Molsieb der Type 3A oder 4A so lange getrocknet, bis der Wassergehalt deutlich unter 1% liegt.

##### b) Umesterung

- [0021] Die Zudosierung des Katalysator-Alkanol-Gemisches zum Öl erfolgt gemäß Abb. 1 durch Dosierpumpen gesteuert so, dass insgesamt pro Mol Öl > 3 Mol Alkanol-Alkanolatlösung zur Reaktion gebracht werden. Die Vermischung der Öl- mit der Alkoholphase erfolgt stufenweise in einer Mikroreaktorkaskade bestehend aus einem Mikroreaktor und einem Separator gemäß Abb. 1. In jeder Stufe werden Biodieselfase und Glycerinphase voneinander getrennt. Nach der dritten Mikroreaktorstufe erreicht man einen Umsetzungsgrad von ca. 98%.

Qualität des Methylesters (Normwerte nach DIN 51 606)

Kaliumgehalt	3 ppm	(< 5 ppm)
Phosphorgehalt	0,2 - 2 ppm	(10 ppm)
Viskosität (40°C)	4,6 - 6,1 mm <sup>2</sup> /s	(3,5 - 5 mm <sup>2</sup> /s)
Dichte (15°C)	0,879 g/ml	(0,875 - 0,9 g/ml)
Wassergehalt	0,08 - 0,15 %	(300 ppm)
Asche	0,01%	(0,01%)

##### c) Aufarbeitung der Glycerinwasserphase

- [0022] Die vereinigten Batche mehrerer Glycerinphasen werden bis zum Erreichen des pH-Wertes 2 mit 85%-ige Phosphorsäure in der 4. Reaktorstufe miteinander vermischt und die dabei entstehenden 3 Phasen nach Entmethanolisierung voneinander getrennt. Die untere Phase, das Kaliumdihydrogenphosphat mit Wasser und dem Überschuss an Phosphorsäure, wird mit der wässrigen Phase der Waschstufe aus der Biodiesestufe vereinigt und dient als Flüssigdünger. Die obere Phase besteht aus dem Gemisch freier Fettsäuren und Biodiesel die mittlere Phase besteht dominant aus Glycerin. Die Zusammensetzung der 3 Phasen: ca. 22% Fettsäuregemisch/Biodiesel, ca. 54% Glycerin/Wasser und 23% Kaliumhydrogenphosphat/Wasser/Restglycerin.
- [0023] Aus der mittleren Phase kann mittels Sprühverdampfungseinrichtung ca. 75% des Gesamtglycerinanteils als Reinstglycerin gewonnen werden.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Biomethanol- und Bioethanoldiesel in Kleinstanlagen **dadurch gekennzeichnet**, dass
- der Umesterungsprozess kontinuierlich in einer mehrstufigen Mikroreaktorkaskade bei Reynoldszahlen um  $1300 \leq Re \leq 1500$  und minimaler Verweilzeit durchgeführt wird, wobei jede Kaskadenstufe aus einem Mikroreaktor und einem Separator besteht, aber keine Geräteteile zum Nachreagieren benötigt;
- in 3 Stufen jeweils nach Zudosierung des Katalysator-Alkanol-Gemisches eine Zwischenabscheidung des Glycerins erfolgt, in der letzten Stufe der Biodiesel entmethanolisiert und mit Phosphorsäure und Wasser so gewaschen wird, dass das Endprodukt Kaliumgehalte von ca. 3 ppm besitzt;
- die zur Umesterung eingesetzten Alkanole, wie Ethanol oder Methanol vor der Umesterung z. B. mittels Molsieben oder eines Membrantrennverfahrens so vorgetrocknet werden, dass ihr Wassergehalt < 0,3% beträgt;
- die eingesetzten Katalysatoren in Form der K- oder Na-Metholate bzw. -etholate nach Umsetzung der Ausgangsverbindungen in gleicher Weise getrocknet werden;
- der Zwangsanfall des Nebenproduktes Seifenstock minimal klein ist und damit auch seine negativ dispergierende Wirkung auf das zu trennende System Biodieselfase/Glycerinphase;
- dass allein durch die Vorwahl der Reaktorlaufzeit, aber nicht durch das Reaktorvolumen das Produktionsvolumen im Bereich von 0,2 t/d bis zu > 2,5 t/d variabel einstellbar ist;

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**